Über die Produkte

der

Einwirkung von Hydrazin

auf Phenylacetimidoäthylester.

Inaugural-Dissertation

der Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Cornelius Goebel

aus

Köthen.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1897.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Nachdem Pinner vor mehr als 12 Jahren bei seinen ausgedehnten Untersuchungen über die Imidoäther auch das damals fast allein leicht zugängliche Phenylhydrazin in den Kreis seiner Reagentien aufgenommen und nachgewiesen hatte, dass dasselbe in gleicher Weise wie die Aminbasen zunächst die Oxalkylgruppe und dann auch die Imidogruppe zu ersetzen und Verbindungen zu bilden im stande ist, welche den Amidinen entsprechen und welche als Phenylhydrazidine bezeichnet worden sind (Ber. 17, 182, 2002 und Pinner, Imidoäther), hat er damals diese an sich sehr interessante Reaktion nicht weiter verfolgt, weil bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Imidoäther eine sehr starke Verharzung eintritt, welche nicht nur die Reindarstellung der entstandenen Verbindungen sehr erschwert, sondern auch die Ausbeuten erheblich beeinträchtigt.

Dazu kam, dass, wie schon die entstehende Färbung der rohen Reaktionsprodukte zeigte, stets gleichzeitig Oxydationen eintraten und Verbindungen sich bildeten, die nicht mehr als Hydrazidine, sondern als Azidine beseichnet werden mussten. So entstand beispielsweise aus dem Acetamidin das

salzsaure Salz des als Äthenylphenylazidin bezeichneten Körpers

$$\left(CH_3 . C\begin{matrix}/\!/ N_2HC_6H_5\\ \backslash NH_2 . HCl\end{matrix}\right)$$

in farblosen Prismen, während die Mutterlauge sofort rot gefärbt wurde und eine zweite nicht isolierte Verbindung, wahrscheinlich das Diazidin enthielt. Dagegen wurden aus dem Formimidoäther und aus dem Benzimidoäther diese beiden Verbindungen erhalten:

1. $CH\begin{matrix}/\!/ N - NH . C_6H_5\\ \backslash N = N . C_6H_5\end{matrix}$

Methenyldiphenylazidin.

2. $C_6H_5 . C\begin{matrix}/\!/ N - NH . C_6H_5\\ \backslash N = N . C_6H_5\end{matrix}$

Benzenyldiphenylazidin.

(Siehe Pinner, Imidoäther 206.)

Es ist leicht zu erkennen, dass diese „Azidine" nichts anderes sind als die später von Bamberger und v. Pechmann dargestellten sogenannten

Formazylverbindungen.

Bamberger erhielt (Ber. 25, 3201) durch Einwirkung von Diazobenzol auf Acetessigäther zunächst Formazylkarbonsäureester, eine Substanz, von deren Konstitution und Bildungsweise die folgende Gleichung ein qualitativ und quantitativ getreues Bild giebt:

$$CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5 + 2\,C_6H_5N_2OH =$$

$$CH_3 . COOH + (COOC_2H_5)C\begin{matrix}/ N . NC_6H_5\\ \backslash N . NHC_6H_5\end{matrix} +$$

$$2\,H_2O.$$

Durch Verseifen des Äthers mit alkoholischem Kali entstand Formazylkarbonsäure:

$$\left(C\begin{matrix}\diagup N_2C_6H_5\\ \diagdown N_2HC_6H_5\end{matrix}\right).COOH.$$

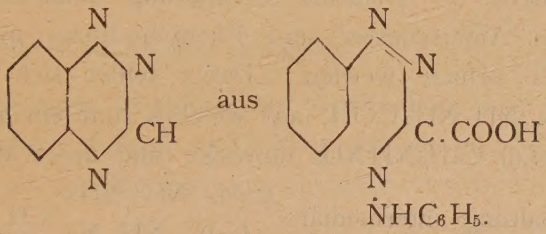
Hieraus entsteht mit alkoholischem Kali nach längerem Kochen oder beim Erhitzen auf 160° resp. 130° der Formazylwasserstoff:

$$H.C\begin{matrix}\diagup N_2C_6H_5\\ \diagdown N_2HC_6H_5.\end{matrix}$$

Durch Einwirkung heisser konzentrierter Mineralsäuren erhielt er ausser Anilin unter Ringschliessung noch zwei andere Substanzen, das Phenazin

$$(C_6H_4\begin{matrix}\diagup N\\ \diagdown N\end{matrix}\diagdown\diagup C_6H_4)$$

und α-Phentriazin



v. Pechmann (Ber. 25, 3175) liess auf das Natronsalz des Mesoxalestersäurehydrazons eine äquimolekulare Menge Diazobenzolchlorid einwirken. Hierbei tritt unter gleichzeitiger Abspaltung des Karboxyls die Benzolazogruppe an deren Stelle nach der Gleichung:

$$C_6H_5NH.N:C\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix} + C_6H_5N_2OH =$$

$$\begin{matrix}C_6H_5N:N\\ C_6H_5NH.N\end{matrix}\diagdown\diagup C.COOC_2H_5 + CH_2O_3.$$

Letzteres nennt er Formazylkarbonsäureäthylester. Daraus gewann er wie Bamberger die Formazylkarbonsäure und den Formazylwasserstoff. Dieser erwies sich als identisch mit dem Produkt aus freier Malonsäure und Diazobenzol, dessen Bildung so zu erklären ist, dass das zunächst entstandene Mesoxalsäurehydrazon sich sofort mit einem zweiten Molekül Diazobenzol unter Kohlensäure-Abspaltung umsetzt nach der Gleichung:

$$C_6H_5NH.N:C(COOH)_2 + C_6H_5N_2OH =$$
$$\begin{matrix} C_6H_5N:N \\ C_6H_5NH.N \end{matrix}\!\!>\!CH + CO_2 + CH_2O_3.$$

Nach ihm ist der Formazylwasserstoff aufzufassen als das Hydrazon des Benzolazoformaldehyds. — Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn Ameisenester und Phenylhydrazin mit einander erhitzt werden. Dabei bildet sich zuerst $C_6H_5.NH.NH.COH$, auf welches nun ein zweites Molekül $C_6H_5NHNH_2$ einwirkt, und unter Wasserabspaltung intermediär $\begin{matrix} C_6H_5.NH.NH \\ C_6H_5.NH.N \end{matrix}\!\!>\!CH$, ein Hydrazokörper, der durch Oxydation unter Wasserstoff-Verlust in das Azohydrazon übergeht:

$$\begin{matrix} C_6H_5.N=N \\ C_6H_5.NH-N \end{matrix}\!\!>\!CH.$$

In viel einfacherer Weise und in den meisten Fällen ohne jegliche Verharzung und daher auch bei Innehaltung der geeigneten Bedingungen in vorzüglicher Ausbeute hat neuerdings Pinner, da

das Hydrazin selbst in Form seines Sulfates ein leicht zu beschaffender Handelsartikel geworden ist, mit Hülfe dieses Körpers eine Reihe von Hydrazidinen und viele aus diesen sich bildende, eigentümliche meist von ringförmigen, stickstoffreichen Kernen sich herleitende Verbindungen erhalten.

Das Hydrazin wirkt auf aromatische Imidoäther je nach den Mengenverhältnissen, in denen die beiden auf einander wirkenden Substanzen zur Verwendung gelangen, in zweierlei Weise ein. Bei Anwendung von mehr als einem Molekül Hydrazin auf ein Molekül Imidoäther entstehen die Monohydrazidine $R.C\begin{matrix}/\!\!/ NH \\ \backslash NH-NH_2,\end{matrix}$ welche sich wahrscheinlich sofort in die isomere Verbindung von folgender Konstitution umlagern: $R.C\begin{matrix}/ NH_2 \\ \backslash\!\!\backslash N-NH_2.\end{matrix}$

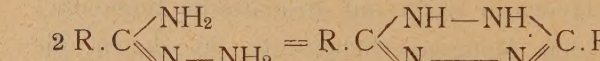
Dagegen entstehen bei Anwendung von mehr als einem Molekül Imidoäther auf je ein Molekül Hydrazin die Dihydrazidine entweder von der Formel:

$$\begin{array}{l} R.C\begin{matrix}/\!\!/ NH \\ \backslash NH\end{matrix} \\ \quad\quad | \\ R.C\begin{matrix}/ NH \\ \backslash\!\!\backslash NH\end{matrix}\end{array}$$

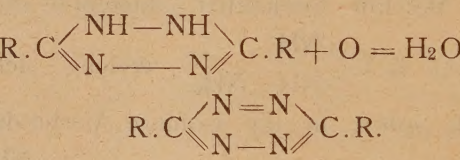
oder, was wahrscheinlicher ist, auch hier unter gleicher Umlagerung mit der Gruppierung

$$\begin{array}{l} R.C\begin{matrix}/ NH_2 \\ \backslash\!\!\backslash N\end{matrix} \\ \quad\quad | \\ R.C\begin{matrix}/\!\!/ N \\ \backslash NH_2.\end{matrix}\end{array}$$

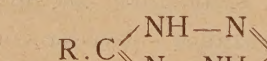
Beide Verbindungen sind äusserst reaktionsfähig und gehen leicht in ringförmige Verbindungen über. Die Monohydrazidine, welche in sauren Lösungen ziemlich beständig sind, liefern in alkalischer Flüssigkeit unter Abspaltung von Ammoniak die **Dihydrotetrazine** nach folgender Gleichung:

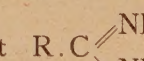


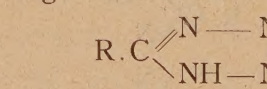
Diese letzteren oxydieren sich äusserst leicht und gehen dabei unter Abspaltung von Wasserstoff in die **Tetrazine** über:



Andererseits gehen sie durch Säuren in die isomeren, sich nicht leicht oxydierenden **Isodihydrotetrazine** über:



Ausserdem geht das Monohydrazidin durch salpetrige Säure sofort in **Tetrazol** über, indem zunächst ein Zwischenprodukt  entsteht, welches sofort Wasser abspaltet und unter Ringschliessung das Tetrazol bildet:



z. B. (Ber. 1894, I pag. 994):

1. $C_6H_5.C\begin{matrix}NH\\NHNH_2\end{matrix} + HNO_2 = H_2O +$

$$C_6H_5.C\begin{matrix}NH & NOH\\NH-N\end{matrix}.$$

2. $C_6H_5.C\begin{matrix}NH & NOH\\NH-N\end{matrix} = C_6H_5.C\begin{matrix}N-N\\NH-N\end{matrix} + H_2O.$

Die Tetrazole entstehen bekanntlich auch, wie Lossen gefunden hat, durch Reduktion aus Dioxytetrazotsäuren, die ihrerseits aus den Amidinen mit salpetriger Säure gewonnen werden. Der Verlauf dieser interessanten Reaktion lässt sich durch folgende Gleichungen erklären:

1. $R.CN_2H_3 + N_2O_3 = R.CN_4HO_2 + H_2O.$
2. $R.CN_4HO_2 + 4H = R.CN_4H + 2H_2O.$

Dagegen sind die Dihydrazidine in alkalischer Flüssigkeit beständig, werden aber durch Säuren äusserst leicht unter Ammoniakabspaltung in **Triazole** übergeführt:

$$R.C\begin{matrix}NH_2\,NH_2\\N-\!-\!-N\end{matrix}C.R = NH_3 + R.C\begin{matrix}NH\\N-N\end{matrix}C.R.$$

Letztere können sich auch umlagern, so dass ihre Struktur durch die Formel ausgedrückt wird

$$R.C\begin{matrix}N\\N\text{-}NH\end{matrix}C.R.$$

Es gelingt ferner leicht, durch Einwirkung von Imidoäthern auf Monohydrazidine gemischte Dihydrazidine und aus diesen gemischte Triazole darzustellen, d. h. solche, bei denen die beiden Kohlenstoffatome verschiedene Radikale enthalten.

Die Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther ist bisher nur bei den aromatischen Gliedern dieser Körperklasse untersucht worden, in denen der mit dem Stickstoff verbundene Kohlenstoff direkt an dem Kern des aromatischen Ringes sich befindet, so der Benzimidoäther

$$(C_6H_5.C\begin{matrix}=NH\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix}, \text{ Ber. 27, 984),}$$

Paratolenylimidoäther =

$$C_7H_7.C\begin{matrix}=NH\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix}, \text{ (Ber. 27, 3273),}$$

Furfurimidoäther =

$$C_4H_3.C\begin{matrix}=NH\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix} \text{ (Ber. 28, 465)}$$

und der β-Naphtimidoäther =

$$C_{10}H_7.C\begin{matrix}=NH\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix} \text{ (Dissertation, Rostock 1895).}$$

Aliphatische Imidoäther scheinen sich wenig für diese Reaktion zu eignen.

Es war interressant, zu untersuchen, ob bei solchen Imidoäthern der aromatischen Reihe, bei denen die Imido- und Oxalkylgruppe an ein in der Seitenkette befindliches Kohlenstoffatom gebunden sind, welche also den aliphatischen Imidoäthern analog sich verhalten, die Gewinnung der erwähnten Körperklassen möglich sei.

Deshalb habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Pinner die Einwirkung

von Hydrazin auf Phenylacetimidoäthylester untersucht.

Die Resultate meiner Versuche beehre ich mich einer Hohen philosophischen Fakultät der Universität zu Rostock als Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde vorzulegen.

Experimenteller Teil.

Bereitung des Ausgangsmaterials.

Darstellung von Benzylcyanid.

$C_6H_5.CH_2.C \equiv N.$

Zur Gewinnung des Benzylcyanids oder Phenylacetonitrils liess ich Cyankalium auf Benzylchlorid einwirken. Zu der Lösung von 10 Teilen Benzylchlorid in 45 Teilen 92prozentigen Spiritus wurde unter Umschütteln die kalt bereitete Lösung von 7 Teilen Cyankalium in 5 Teilen Wasser gesetzt. Hierbei entstand in geringer Menge ein schwach flockiger Niederschlag. Darauf wurde die Mischung in einem höchstens bis zu einem Drittel gefüllten Rundkolben 4 bis 5 Stunden lang im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, bis alles Cyankalium verschwunden war und sich statt dessen körniges Chlorkalium ausgeschieden hatte. Die im Kolben erkaltete Flüssigkeit wurde abgesaugt und der Alkohol aus dem Wasserbade abdestilliert. Der Rück-

stand wurde mit Wasser versetzt und, um die Trennung des Cyanids von dem Wasser zu beschleunigen, mit etwas Äther vermischt. Die beiden entstehenden Schichten wurden im Scheidetrichter von einander getrennt. Das so gewonnene Rohprodukt wurde fraktioniert und das zwischen 224 bis 234° übergehende Öl besonders aufgefangen. Da sich bei der Einwirkung von Cyankalium auf Benzylchlorid auch etwas des übelriechenden Isocyanids ($C \equiv N - C_6H_5 . CH_2$) neben dem normalen Benzylcyanid ($C_6H_5 . CH_2 . C \equiv N$) bildet, wurde zu dessen Zerstörung das Destillat mit etwas wässriger Salzsäure geschüttelt, bis der Geruch nach Isocyanid verschwunden war.

Dann wurde die überflüssige Säure mehrmals mit Sodalösung herausgeschüttelt und die Flüssigkeit mit Chlorcalcium getrocknet. Das hiervon abgegossene Cyanid wurde durch nochmalige Fraktionierung als angenehm aromatisch riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit von konstantem Siedepunkte (232°) erhalten. Die Ausbeute betrug im Durchschnitt 70 %. Die Reaktion verläuft im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5 . CH_2Cl + KCN = KCl + C_6H_5 . CH_2 . C \equiv N.$$

Darstellung des salzsauren Phenylacetimidoäthyläthers.

$$C_6H_5 . CH_2 . C\begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown O . C_2H_5 \end{matrix} . HCl.$$

Beim Zusammenbringen äquivalenter Mengen

von Benzylcyanid, Äthylalkohol und Salzsäuregas kondensieren sich diese drei Substanzen zu salzsaurem Phenylacetimidoäthylester nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CH_2.CN + C_2H_5.OH + HC = C_6H_5.CH_2\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix}.HC.$$

Dementsprechend wird nach bekannter Vorschrift (Pinner, Imidoäther) in ein Gemisch von 120 g Benzylcyanid und 50 g absolutem Alkohol unter Wasserkühlung 40 g trocknes Salzsäuregas eingeleitet, also etwas mehr als die stöchiometrisch berechnete Menge. Die Lösung wird zuletzt ganz dickflüssig und fängt nach einigen Stunden an krystallinisch zu erstarren. Lässt man die Krystallmasse einen Tag verschlossen stehen und bringt dann die Flasche einen zweiten Tag geöffnet unter einen Exsikkator über Schwefelsäure, Natriumhydrat und flüssiges Paraffin, so kann man am dritten Tage die Flasche zerschlagen und muss die gut ausgebildeten Krystalle im Exsikkator aufheben, um sie vor Zersetzung zu bewahren.

Einwirkung von Hydrazin auf den freien Phenylacetimidoäthylester.

30 g staubfein gepulvertes Hydrazinsulfat wurden mit 90 g 33⅓proz. Kalilauge übergossen und nach dem Abkühlen allmählich 37,5 g salzsaurer Phenylacetimidoäthylester unter fleissigem Umschütteln eingetragen und gleichzeitig noch 22,5 g Kalilauge von

der genannten Konzentration hinzugegeben, um den Imidoäther ebenfalls in Freiheit zu setzen. Bei der Zersetzung des Hydrazinsulfats durch die starke Kalilauge entsteht ein reichlicher Niederschlag von Kaliumsulfat, den man in der Flüssigkeit lässt. Nach dem Zusatz des salzsauren Imidoäthers scheidet sich neben geringen Mengen Chlorkalium vor allem der freie Imidoäther als Öl ab. Um dieses in Lösung zu bringen und so die Reaktion zwischen dem Imidoäther und dem Hydrazin zu ermöglichen, setzt man etwa 40 g Spiritus hinzu. Nach kurzer Zeit tritt, namentlich wenn die Masse tüchtig geschüttelt wird, Erwärmung ein, die man durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser mässigt, und es beginnt ein schwach rötlich gefärbter körniger Niederschlag sich auszuscheiden. Nach eintägigem Stehen wurde der aus Kaliumsulfat, Chlorkalium und dem neu gebildeten organischen Körper bestehende Niederschlag abgesaugt und mit 1—2proz. Essigsäure ausgezogen, um das vermutlich entstandene Monophenylacethydrazin zu lösen und dann durch Alkalien wieder aus der Lösung abzuscheiden. Aber weder in der Mutterlauge, noch in dem essigsauren Auszuge war das gemutmasste Monohydrazidin zu finden. Vielmehr ergab sich nicht nur aus der weiteren Untersuchung, sondern es liess sich schon aus der starken Ammoniakabspaltung, die beim Absaugen beobachtet wurde, von vornherein darauf schliessen, dass das Monophenylacethydrazidin zu unbeständig sei, um überhaupt in der Lösung längere Zeit existieren zu

können, dass es vielmehr sofort unter Ammoniakentwickelung in das leicht oxydierbare Dibenzyldihydrotetrazin übergeht nach der Gleichung:

$$2\,C_7H_7.C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown NH-NH_2\end{matrix} =$$

$$2\,NH_3 + C_7H_7.C\begin{matrix}\diagup NH-NH\diagdown\\ \diagdown N\!\!-\!\!-\!\!-\!\!N\diagup\end{matrix}C.C_7H_7.$$

Schon die rötliche Färbung, welche die Mischung sofort bei Beginn der Reaktion annahm, berechtigte zu dem Schluss, dass äusserst schnell Dibenzyldihydrotetrazin entstehe und zu Dibenzyltetrazin sich oxydiere. Es sind nämlich alle Tetrazine intensiv rot gefärbte Körper. Es konnte daher bei der Prüfung auf Monophenylacethydrazidin sich lediglich darum handeln, ob diese Verbindung in greifbarer Menge unter den Reaktionsprodukten überhaupt noch vorhanden war oder ob sie sich schon vollständig umgewandelt hatte. — Da das Monophenylacethydrazidin weder für sich durch Ausziehen der essigsauren Lösung mit Äther, noch als Salz der Pikrinsäure isoliert werden konnte, welche mit den Monohydrazidinen sehr schwer lösliche Salze bildet, noch auch mittels Benzoylchlorid in alkalischer Flüssigkeit als Benzoylverbindung, wurde auf sein Vorhandensein in der Weise geprüft, dass sowohl die essigsaure Lösung des Niederschlags als auch die beim Absaugen erhaltene Mutterlauge mit Natriumnitrit versetzt und darauf mit Salzsäure angesäuert wurde, in der Hoffnung, das durch die Einwirkung der entstehenden salpetrigen Säure auf

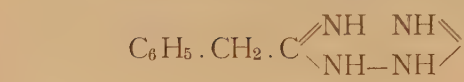
das Monophenylacethydrazidin sich bildende und für Monohydrazidine äusserst charakteristische Tetrazol zu fassen.

Aber das Ausbleiben jeglicher Reaktion zeigte, dass das Monophenylacethydrazidin nicht einmal mehr in Spuren unter den Reaktionsprodukten vorhanden war.

Bei dieser Gelegenheit wurde jedoch eine äusserst auffällige Beobachtung gemacht, nämlich dass die essigsaure Lösung mit Salzsäure einen Niederschlag gab. Nach den Erfahrungen, welche bis dahin mit der hier in Betracht kommenden Reaktion gemacht worden waren, konnte in der essigsauren Lösung neben Monophenylacethydrazidin auch Diphenylacethydrazidin enthalten sein, nicht aber die in sekundärer Reaktion aus diesen beiden zunächst entstehenden Verbindungen sich bildenden Substanzen. Thatsächlich zeigte sich in der Analyse, dass der mit Salzsäure entstandene Niederschlag nichts anderes war als salzsaures Diphenylacethydrazidin. Es hatte sich also, trotzdem Hydrazin im Überschuss genommen war, neben dem schnell sich umwandelnden Monophenylacethydrazidin in kleiner Menge auch Diphenylacethydrazidin gebildet.

Nachdem mehrere Versuche zur Gewinnung von Monophenylacethydrazidin den gleichen negativen Erfolg gehabt hatten, habe ich zunächst das Diphenylacethydrazidin in grösserer Menge durch Anwendung eines Überschusses von Imidoäther zu gewinnen versucht.

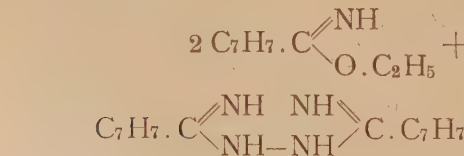
Diphenylacethydrazidin.



Nimmt man

30 g Hydrazinsulfat,
140 g Kalilauge (33 1/3 % KOH),
80 g salzsauren Phenylacetimidoäther
und 60 g Spiritus in Arbeit, so treten im allgemeinen dieselben Erscheinungen auf, die oben beschrieben worden sind, nur dass Diphenylacethydrazidin das Hauptprodukt ist. In sehr untergeordnetem Maasse wird hierbei Dibenzyldihydrotetrazin gebildet, dessen Isolierung weiter unten mitgeteilt wird.

Auch hier wurde nach ein- bis zweitägigem Stehen der Niederschlag abgesaugt und mit 1—2proz. Essigsäure ausgezogen. Durch Neutralisieren des essigsauren Auszuges mit Natronlauge fiel das freie Diphenylacethydrazidin aus, das aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert lange weisse Nadeln bildet, die in den organischen Lösungsmitteln ausser Äther und in verdünnter Essigsäure leicht löslich, in Wasser aber unlöslich sind. Sein Schmelzpunkt liegt bei 153°. Die Darstellung entspricht folgender Gleichung:



Die Analyse dieses für die Triazolgewinnung wichtigen Präparates ergab folgende Zahlen:

I. 0,1022 g Substanz gaben bei 21° und 755 mm Luftdruck 18,8 ccm Stickstoff.

II. 0,1658 g Substanz lieferten 0,4334 g CO_2 und 0,1087 g H_2O.

	Theorie:		Versuche:	
			I.	II.
C_{16} = 192 =	72,18 %.		—	71,29 %.
H_{18} = 18 =	6,75 „		—	7,29 „
N_4 = 56 =	21,07 „		20,8 %.	—
$C_{16}H_{18}N_4$ = 266 =	100,00 %.			

Salzsaures Diphenylacethydrazidin.

$$C_6H_5.CH_2.C\begin{matrix}\diagup NH \quad NH \diagdown \\ \diagdown NH—NH \diagup\end{matrix}C.C_7H_7.HCl.$$

Zur Bereitung von salzsaurem Diphenylacethydrazidin wurde die essigsaure Lösung in der Kälte mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis kein Salz mehr ausfiel. Der Niederschlag wurde gesammelt, mit wenig verdünnter Salzsäure gewaschen und getrocknet. Das Salz ist in reinem Wasser ziemlich leicht löslich, in salzsäurehaltigem Wasser umsoweniger, je mehr Salzsäure vorhanden ist, in konzentrierter Salzsäure ist es so gut wie unlöslich. Es bildet blendend weisse, kurze Nadeln, die bei 200 bis 202° erweichen und, wie die Analyse ergab, nur ein Molekül Salzsäure auf ein Molekül Diphenylacethydrazidin enthalten. Es ist zu beachten, dass in-

folge der Unlöslichkeit des salzsauren Salzes in konzentrierter Salzsäure die Zersetzung desselben zu Triazol und Salmiak nicht so leicht erfolgt, wie bei den anderen, bisher bekannten Dihydrazidinen.

Die Analyse ergab:

I. aus 0,3158 g Substanz 0,1754 g Chlorsilber und

II. aus 0,09 g Substanz 14,4 ccm Stickstoff bei 20° und 756 mm.

Theorie:			Versuche:	
			I.	II.
C_{16} = 192	= 63,47 %		—	—
H_{19} = 19	= 6,28 „		—	—
N_4 = 56	= 18,51 „		—	18,20 %.
C = 35,5	= 11,74 „		13,74 %.	—

$C_{16}H_{18}N_4HCl = 302,5 = 100,00$ %.

Salpetersaures Diphenylacethydrazidin.

$C_{16}H_{18}N_4 . HNO_3$.

Dieses Salz wurde durch vorsichtiges Versetzen der essigsauren Lösung des Diphenylacethydrazidins mit etwas konzentrierter Salpetersäure erhalten und fiel beim Reiben der Gefässwände mit einem Glasstabe in schönen, weissen Kryställchen aus, die bei 115° unter Zersetzung schmelzen.

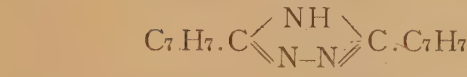
Zur Identificierung genügte die Stickstoffbestimmung.

I. 0,0696 g Substanz lieferten bei 22° und 759 mm Druck 13,2 ccm N.

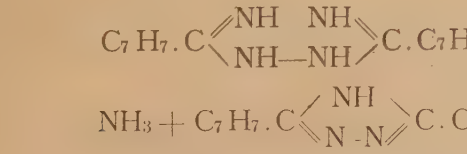
II. 0,0584 g lieferten bei 21° und 760 mm Druck 10,8 ccm Stickstoff.

Gefunden:		Berechnet:
I.	II.	
21,46 %.	21,06 %.	21,28 % N.

Dibenzyl-Triazol.



Zur Darstellung des Dibenzyl-Triazols wurde, um die Zersetzung des Diphenylacethydrazidins zu Ende zu führen, letzteres mit Eisessig zwei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und dann eingedampft. Die ausfallende Krystallmasse wurde dann mit Wasser ausgewaschen und aus verdünntem Spiritus umkrystallisiert. So erhält man weisse, blättrige, fettig anzufühlende Krystalle, die bei 147° schmelzen. Die Krystalle sind sublimirbar, in Spiritus und Benzol, sowie in Eisessig leicht, in Petroleumäther und Äther schwer löslich, in Wasser unlöslich. Der Verlauf der Reaktion lässt sich durch folgende Gleichung erklären:



Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0,1454 g Substanz gaben 21,9 ccm Stickstoff (= 0,0242088 g) bei 27° und 761 mm Luftdruck.

II. 0,2134 g Substanz bildeten 0,6094 CO_2 und 0,1304 H_2O.

	Theorie:		Versuche:	
			I.	II.
C_{16} =	192 =	77,11 %.	—	77,88 %.
H_{15} =	15 =	6,03 „	—	6,79 „
N_3 =	42 =	16,86 „	16,65 %.	—
$C_{16}H_{15}N_3$ =	249 =	100,00 %.		

Dibenzyl-Triazolsilber.

Löst man Dibenzyl-Triazol in Weingeist und versetzt die Lösung unter Umrühren mit wässriger Silbernitratlösung (1 : 10), so fällt die Silberverbindung des Triazols als farbloser, kaum krystallinischer Niederschlag aus. Die Verbindung ist sehr lichtbeständig und beginnt bei ca. 170° sich zu zersetzen.

Versuch I: 0,1639 g Substanz lieferten bei 24° und 761 mm Barometerstand 17,1 ccm Stickstoff (= 0,019201598 g).

Versuch II: 0,0978 g Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,031 metallisches Silber.

	Theorie:		Versuehe: I.	II.
C_{16} =	192 =	—	—	—
H_{14} =	14 =	—	—	—
N_3 =	42 =	11,8 %.	11,72 %.	—
Ag =	108 =	30,34 „	—	31,69 %.
$C_{16}H_{14}N_3Ag$ =	356 =	100,00 %.		

Iso-Dibenzyltriazol.

$$C_7H_7.C\begin{matrix}\diagup N \diagdown \\ \diagdown N-NH \diagup\end{matrix}C.C_7H_7.$$

Löst man Dibenzyltriazol in heisser, etwa zehnprozentiger Salzsäure, so wird die in der Hitze klare Lösung beim Erkalten breiartig von langen, seidenglänzenden Nadeln erfüllt, die sich kugelförmig um einen Kern gruppieren. Ich glaubte erst ein Salz vor mir zu haben, die Analyse zeigte aber, dass keine salzsaure Verbindung des Dibenzyltriazols vorlag, sondern wahrscheinlich ein isomeres Dibenzyltriazol. Die Isomerie lässt sich aus der Stellung der NH-Gruppen erklären:

$$C_7H_7.C\begin{matrix}\diagup NH \diagdown \\ \diagdown N-N \diagup\end{matrix}C.C_7H_7$$

Dibenzyltriazol,

$$C_7H_7.C\begin{matrix}\diagup N \diagdown \\ \diagdown N-NH \diagup\end{matrix}C.C_7H_7$$

Iso-Dibenzyltriazol.

Durch seine physikalischen Eigenschaften unterscheidet sich das Iso-Dibenzyltriazol wesentlich von

dem normalen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 180° und seine Krystalle bilden prismatische Nadeln. Die Stickstoffbestimmung ergab 16,19 % gegen 16,86 % der Theorie. Versuche: 0,0874 g Substanz ergaben bei 15° und 765 mm 12 ccm Stickstoff.

Eine **Acetylverbindung** vom Dibenzyltriazol darzustellen, wollte trotz mehrfacher, immer unter verschärften Bedingungen angestellter Versuche nicht gelingen. Auch nach zehnstündigem Erhitzen von einem Teile Dibenzyltriazol mit zwei Teilen geschmolzenem Natriumacetat und zehn Theilen Essigsäureanhydrid bei 150° im Schiessofen resultierte unverändertes Dibenzyltriazol, wie die Analyse bewies.

Dibenzyldihydrotetrazin.

In der Absicht, die Monohydrazidinverbindung zu gewinnen, liess ich einen grossen Überschuss von Hydrazin auf den Imidoäther einwirken. 30 g Hydrazinsulfat wurden mit 100 g $33^1/_3$ procentiger Kalilauge und 20 g salzsaurem Phenylacetimidoäthylester nebst 40 g Spiritus unter den oben bei der Darstellung von Diphenylacethydrazidin angegebenen Bedingungen vermischt. Alsbald begann die Ausscheidung von farblosen Nadeln, die nach Verlauf von 24 Stunden das ganze Reaktionsgemisch in einen steifen Brei verwandelten. Der Niederschlag wurde

nun abgesaugt und nach dem Auswaschen mit etwas Wasser entweder sofort mit Weingeist oder erst nach dem Trocknen auf Thontellern mit Aceton extrahiert. Aus der weingeistigen Lösung kann die Verbindung mit Wasser gefällt werden und bildet alsdann rötlich gefärbte, verfilzte Nadeln; aus der konzentrierten Acetonlösung scheidet sie sich beim Erkalten in derben weissen Nadeln aus, die mit Weingeist von der rotgefärbten Mutterlauge ausgewaschen werden können. Durch Versetzen der Acetonmutterlauge mit vielem Wasser erhält man ein stark rotgefärbtes Produkt. Die ursprüngliche Mutterlauge des Reaktionsgemisches liess beim Eindampfen im Wasserbade reichliche Mengen desselben Körpers ausfallen. Man sammelt die je nach der Gewinnungsmethode verschieden aussehenden Krystalle getrennt von einander und trocknet sie zwischen Fliesspapier. Eine völlige Reinigung durch Umkrystallisieren ist wegen der leichten Oxydierbarkeit der Substanz kaum möglich. — Der Schmelzpunkt der frischen, nur schwach gefärbten Präparate liegt zwischen 158° und 160°, wenigstens gehen sie bei dieser Temperatur unter Wasserstoffentwickelung in Tetrazin über. Je länger das Dibenzyldihydrotetrazin aufbewahrt wird, desto reicher wird es an Dibenzyltetrazin; mithin sinkt auch sein Schmelzpunkt bei längerem Aufbewahren, da Dibenzyltetrazin selbst schon bei 74° schmilzt.

Dibenzyldihydrotetrazin ist in Spiritus, Aceton und Benzol in der Hitze leicht, in der Kälte dagegen

schwerer löslich, in Äther, Petroleumäther und Wasser unlöslich. Die Analyse ergab folgende Werte:

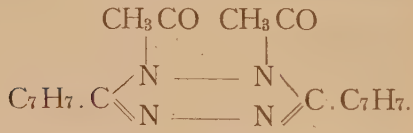
I. 0,1392 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 25,9 ccm Stickstoff bei 23° und 763 mm Druck.

II. 0,0926 g ergaben bei 23° und 762 mm 17,8 ccm Stickstoff.

III. 0,1456 g gaben 0,3874 g CO_2 und 0,095 g H_2O.

	Theorie:		Versuche:		
			I.	II.	III.
C_{16} = 192 =	72,73 %.		—	—	72,5 %.
H_{16} = 16 =	6,06 „		—	—	6,52 „
N_4 = 56 =	21,21 „		21,05 %.	20,91 %.	—
$C_{16}H_{16}N_4$ = 264 =	100,00 %.				

Diacetyl-Dibenzyldihydrotetrazin.



Kocht man das Dibenzyldihydrotetrazin mit einem Teile gesehmolzenen Natriumacetats und sechs Teilen Essigsäureanhydrid fünf bis sechs Stunden lang am Rückflusskühler, so erhält man die Diacetylverbindung des Dibenzyldihydrotetrazins. Zur Isolierung derselben lässt man das Reaktionsprodukt erkalten und versetzt es mit viel Wasser. Nach eintägigem Stehen ist das überschüssige Essigsäure-

anhydrid zerstört und durch Wasseraufnahme in Essigsäure verwandelt; diese stumpft man mit Natriumkarbonat ab und sammelt das sich ölig ausscheidende Acetylprodukt auf einem nassen Filter. Durch Umkrystallisieren aus Spiritus dilutus erhält man rötlich-grau gefärbte krystallinische Nadeln, die bei 93,5° glatt schmelzen, sich in Weingeist und Benzol lösen, dagegen in Wasser und Petroleumäther unlöslich sind. Diese Diacetylverbindung leitet sich jedoch, wie sich später herausgestellt hat, nicht vom normalen Dibenzyldihydrotetrazin ab, sondern von dem Iso-Dibenzyldihydrotetrazin. Es geht demnach schon beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das Dibenzyldihydrotetrazin in die gleich zu beschreibende isomere Verbindung über, und diese wird dann acetyliert.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1604 g Substanz lieferten bei 18° und 756 mm Druck 22,3 ccm N.

II. 0,126 g verbrannten zu 0,3164 g CO_2 und 0,0674 H_2O.

	Theorie:		Versuche:	
			I.	II.
C_{20} = 240 =	68,96 %.		—	68,57 %.
H_{20} = 20 =	5,74 „		—	5,95 „
N_4 = 56 =	16,09 „		15,97 %.	—
O_2 = 32 =	9,21 „		—	—
$C_{20}H_{20}N_4O_2$ = 348 =	100,00 %.			

Iso-Dibenzyldihydrotetrazin.

$$C_5H_7.C\begin{matrix}\diagup NH-N\diagdown\\ \diagdown N-NH\diagup\end{matrix}C.C_7H_7.$$

Wie Pinner nachgewiesen hat, verwandeln sich Dihydrotetrazine $R.C\begin{matrix}\diagup NH-NH\diagdown\\ \diagdown N\quad\quad N\diagup\end{matrix}C.R$ durch Behandeln mit Salzsäure in die isomeren, nicht leicht oxydierbaren Isodihydrotetrazine $R.C\begin{matrix}\diagup NH-N\diagdown\\ \diagdown N-NH\diagup\end{matrix}C.R.$

Auch das Dibenzyldihydrotetrazin lässt sich durch Salzsäure in die isomere Verbindung überführen. Aber während sonst die Reaktion erst nach längerem Kochen mit konzentrierter Salzsäure vor sich geht, erfolgt hier der Übergang sehr leicht. Ein längeres Kochen ist sogar insofern schädlich, als dadurch die Dihydrotetrazinverbindung weiterer Zersetzung unterliegt und in Diphenylacethydrazid

$$C_7H_7.CONH.NH.CO.C_7H_7,$$

schliesslich in Phenylessigsäure $C_6H_5.CH_2.COOH$ übergeht:

1. $$C_7H_7.C\begin{matrix}\diagup NH-NH\diagdown\\ \diagdown N\quad\quad N\diagup\end{matrix}C.C_7H_7 + 2H_2O =$$
$$C_7H_7.C\begin{matrix}\diagup NH-NH\diagdown\\ \diagdown O\quad\quad O\diagup\end{matrix}C.C_7H_7 + 2N_2H_4.$$

2. $$C_7H_7.C\begin{matrix}\diagup NH-NH\diagdown\\ \diagdown O\quad\quad O\diagup\end{matrix}C.C_7H_7 + 2H_2O =$$
$$C_7H_7.C\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown O\end{matrix} + \begin{matrix}OH\diagdown\\ O\diagup\end{matrix}C.C_7H_7 + 2N_2H_4.$$

Es ist selbstverständlich, dass bei dieser Reaktion das Hydrazin sich weiter zersetzt, da salzsaures

Hydrazin schon beim Kochen mit Wasser zerlegt wird. Diesem leichten Zerfall des Dibenzyldihydrotetrazins ist es auch zuzuschreiben, dass neben dem Isodihydrotetrazin nicht das erwartete Biazoxol

entsteht.

Zur Darstellung des Iso-Dibenzyldihydrotetrazins erwärmt man einen Teil Dibenzyldihydrotetrazin mit 10—15 Teilen 25prozentiger Salzsäure so lange, bis die rötliche Färbung der Krystalle in weiss übergegangen ist, ungefähr bis zum Kochen. So erhält man eine weisse Krystallmasse, welche nur zum grösseren Teil aus dem salzsauren Salz des Dibenzylisodihydrotetrazins, zum kleineren Teil dagegen bereits aus dem Diphenylacethydrazid besteht, während in der Mutterlauge etwas Iso-Dibenzyldihydrotetrazin gelöst ist. Da die Hauptmenge des Iso-Dibenzyldihydrotetrazins in der ungelösten Krystallmasse enthalten ist, so muss es von dem Hydrazid getrennt werden. Es gelingt dieses leicht, da Diphenylacethydrazid weder in Wasser, noch in Salzsäure, auch nicht beim Erhitzen löslich ist, das Iso-Dibenzyldihydrotetrazin dagegen als salzsaures Salz ziemlich leicht in reinem Wasser, sehr schwer in starker Salzsäure sich auflöst. Man versetzt deshalb das heisse Rohprodukt mit der etwa gleichen Menge Wasser und filtriert heiss; dann ist im Rückstand sämtliches Diphenylacethydrazid, im Filtrat

sämtliches Iso-Dibenzyldihydrotetrazin als Salz enthalten. Übersättigt man das Filtrat mit Kaliumkarbonat, so fällt das freie Iso-Dibenzyldihydrotetrazin aus und wird aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert. — Es bildet ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver, das sich in Spiritus und Aceton leicht schon in der Kälte löst, von Benzol und Wasser erst in der Hitze gelöst wird. Aus Benzol fällt es beim Vermischen mit Petroleumäther wieder aus, aus heissem Wasser beim Erkalten. In Äther ist Iso-Dibenzyldihydrotetrazin unlöslich. Es schmilzt bei 162° und unterscheidet sich sehr wesentlich von der isomeren Verbindung, aus der es dargestellt worden ist, schon dadurch, dass es weder beim Liegen an der Luft in feuchtem Zustande, noch beim Stehen seiner Lösungen an der Luft, noch endlich beim Schmelzen irgend welche Rötung zeigt.

Die Stickstoffbestimmung genügte zu seiner Identifizierung, sie ergab folgende Zahlen:

I. Aus 0,0494 g Substanz resultierten bei 13° und 765 mm Druck 8,7 ccm Stickstoff.

II. Aus 0,0718 g bei 15° und 762 mm 13 ccm Stickstoff.

Theorie:	Versuche:	
	I.	II.
21,21 % N.	20,95 %.	21,26 %.

Salzsaures Iso-Dibenzyldihydrotetrazin.

$$C_7H_7.C\begin{matrix}\diagup NH—N\diagdown\\ \diagdown N—NH\diagup\end{matrix}C.C_7H_7.HCl.$$

Lässt man die bei der Darstellung des Isodibenzyldihydrotetrazins erhaltene heisse salzsaure Lösung erkalten, bevor man das Kaliumkarbonat zusetzt, so scheidet sich das salzsaure Isodibenzyldihydrotetrazin in langen prismatischen Nadeln von weisser Farbe aus. Man erhält dasselbe Salz, wenn man die freie Base in etwas warmem Wasser suspendiert und die berechnete Menge Salzsäure zusetzt. Beim Erkalten krystallisiert dabei das nämliche Salz aus. In Benzol ist das Salz unlöslich, löslich jedoch in Weingeist und heissem Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 182,5°. Die Analyse ergab folgende Werte:

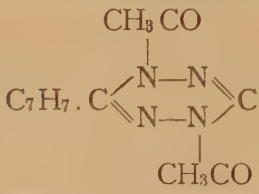
I. 0,128 g Substanz lieferten nach dem Glühen mit Kalk 0,063 g Chlorsilber.

II. 0,1238 g ergaben bei der Verbrennung 20,2 ccm Stickstoff bei 747 mm Druck und 13° Wärme.

	Theorie:		Versuche:	
			I.	II.
C_{16} =	192	= 63,89 %	—	—
H_{17} =	17	= 5,66 „	—	—
N_4 =	56	= 18,63 „	—	18,94 %
Cl =	35,5	= 11,82 „	12,21 %	—

$C_{16}H_{17}N_4.HCl$ = 300,5 = 100,00 %.

Diacetyl-Isodibenzyldihydrotetrazin.

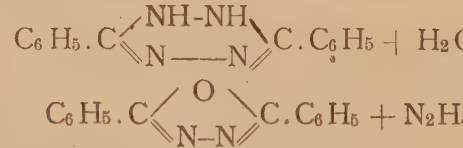


Die in analoger Weise, wie bei dem symmetrischen Dibenzyldihydrotetrazin aus dem Isokörper gewonnene Diacetylverbindung erwies sich als identisch mit dem dort isolierten Produkt durch ihre physikalischen Eigenschaften.

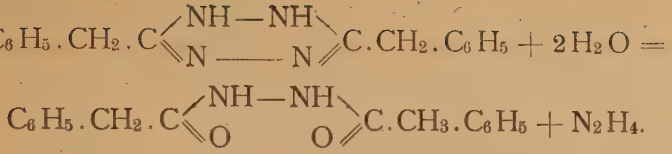
Diphenylacethydrazid.

$C_6H_5.CH_2.CO.NH.NH.CO.CH_2.C_6H_5.$

Während die bisher untersuchten Dihydrotetrazine beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure neben der Isoverbindung noch Biazoxol liefern, indem die beiden NH-Gruppen eliminiert und durch ein Sauerstoffatom ersetzt werden, wird in der Benzylreihe die =N—N-Gruppe durch zwei Sauerstoffatome ersetzt, so dass Diphenylacethydrazid entsteht. Diphenyldihydrotetrazin giebt im Sinne folgender Gleichung das Diphenylbiazoxol:



dagegen giebt Dibenzyldihydrotetrazin das Phenylacethydrazid, wie bereits oben auseinandergesetzt ist, nach der Gleichung:



Das in zehnprocentiger heisser Salzsäure als rötliches, durch Tetrazin verunreinigtes Pulver ungelöst bleibende Diphenylacethydrazid lässt sich durch verdünnten Weingeist leicht reinigen und daraus umkrystallisieren. Es bildet dann ein aus weissen Nadeln bestehendes lockeres Pulver, das bei 231° glatt schmilzt und sich in kaltem Alkohol und heissem Wasser löst. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,0706 g Substanz lieferten 6,3 ccm Stickstoff bei 16° und 755 mm Luftdruck.

II. 0,0968 g verbrannten zu 0,2516 CO_2 und 0,0526 H_2O.

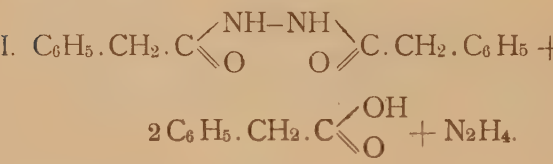
	Theorie:		Versuche:	
			I.	II.
C_{16} =	192 =	72,01 %.	—	70,89 %.
H_{16} =	16 =	5,97 „	—	6,03 „
N_2 =	28 =	10,45 „	10,33 %.	—
O_2 =	32 =	11,57 „	—	—
$C_{16}H_{16}N_2O_2$ =	268 =	100,00 %.		

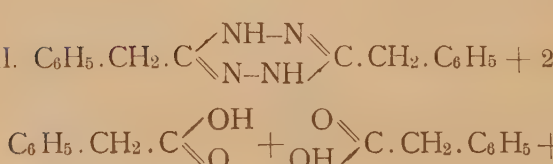
Phenylessigsäure.

$C_6H_5.CH_2.COOH$.

Kocht man den symmetrischen Hydrazokörper mit der zehn- bis fünfzehnfachen Menge konzentrierter Salzsäure eine Viertelstunde lang bis zur klaren

Lösung, so krystallisiert beim Erkalten Phenylessigsäure aus in grossen, weissen Blättern, so dass das vorher beschriebene Phenylacethydrazid als Zwischenprodukt anzusehen ist. Da aus dem salzsauren Filtrate durch Ausfällen mit Alkalien nur geringe Mengen des Isohydrazokörpers gewonnen wurden, ist anzunehmen, dass auch dieser bei der Einwirkung konzentrierter Salzsäure weiter zu Phenylessigsäure gespalten wird. Jedenfalls tritt, bevor in heisser Salzsäure die klare Lösung erfolgt, eine heftige Reaktion ein. Die Vorgänge können durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden:

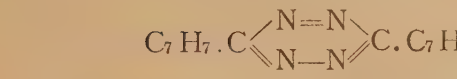




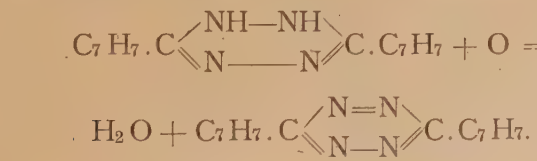
Anfangs glaubte ich in den aus der Lösung beim Erkalten auskrystallisierenden Blättern das Biazoxol vor mir zu haben, die Analyse jedoch und der Schmelzpunkt (76°) wiesen auf das bestimmteste darauf hin, dass ein stickstofffreier Körper, eben die Phenylessigsäure vorlag. Versuch: 0,1368 g Substanz verbrannten zu 0,3502 g Kohlensäure und 0,077 g Wasser.

	Theorie:		Versuch:
C_8 =	96 =	70,58 %.	69,81 %.
H_8 =	8 =	5,87 „	6,28 „
O_2 =	32 =	23,55 „	—
$C_8H_8O_2$ =	136 =	100,00 %.	

Dibenzyltetrazin.



Das Endprodukt der Einwirkung von Hydrazin auf Phenylacetimidoäthylester, das Dibenzyltetrazin, entsteht in geringen Mengen bei allen ursprünglichen Reaktionsgemischen, ob man Hydrazin oder Imidoäther im Überschuss anwendet. Es umgiebt die übrigen Reaktionsprodukte ölartig und erschwert das Arbeiten. Es entsteht durch Oxydation des Dibenzyldihydrotetrazins unter Wasserabspaltung:



Dampft man die Acetonlösung des Hydrazokörpers im Wasserbade ein, so erhält man als Rückstand Dibenzyltetrazin in Form eines roten Öles, das nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt. Auch durch blosses Erhitzen von etwas Dibenzyldihydrotetrazin im Reagensglase bekommt man Dibenzyltetrazin, sowie auch durch Versetzen des suspen-

dierten oder gelösten Dihydrokörpers mit oxydierenden Mitteln, z. B. mit Eisenchlorid und Salzsäure. Geht man bei der direkten Oxydation nicht von reinem Dibenzyldihydrotetrazin aus, so erhält man harzige, schlecht krystallisierende Produkte.

Es gelingt, das ölige Dibenzyltetrazin aus verdünntem Weingeist in flachen, prismatischen Nadeln zu erhalten. Diese schmelzen glatt bei 74° und sind leicht in Benzol, Äther, Aceton und Eisessig löslich, schwerer lösen sie sich in Petroleumäther, gänzlich unlöslich aber sind sie in Wasser.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0,1202 g Substanz lieferten bei 13° und 768 mm Barometerstand 21,4 ccm Stickstoff.

II. 0,1886 g Substanz verbrannten zu 0,8532 g CO_2 und 0,1804 g H_2O.

Theorie:		Versuche:	
		I.	II.
$C_{16} = 192 =$	73,28 %.	—	72,45 %.
$H_{14} = 14 =$	5,34 „	—	6,24 „
$N_4 = 56 =$	21,38 „	21,26 %.	—

$C_{16}H_{14}N_4 = 262 = 100{,}00$ %.

Durch Reduktion des Dibenzyltetrazins mit Zinkstaub und Essigsäure in der Kälte und in spirituöser Lösung erhielt ich nach der Entfärbung beim Versetzen mit Alkalien im Überschuss Dibenzyldihydrotetrazin zurück. Das so gewonnene Produkt neigte sehr zur Verharzung.

Dibenzyldihydrodiazin.

$$C_7H_7 . C \begin{matrix} \diagup H\ OH \diagdown \\ \diagdown N - N \diagup \end{matrix} C . C_7H_7 .$$

Endlich ist noch ein Versuch zu erwähnen, durch den ich Dibenzylimidin zu bekommen hoffte.

Ich liess ein Reaktionsgemisch von denselben Verhältnissen wie zur Darstellung des Diphenylacethydrazidins ca. 6 Wochen stehen. Ich beobachtete allmähliche Tetrazinbildung und Auftreten von Ammoniak. Nach Verlauf der Reaktionswirkung erhielt ich einen braunen krystallinischen Kuchen und farblose Blättchen, welche in der stark alkalischen Mutterlauge umherschwammen. Ich saugte diese Ausscheidungen von der Mutterlauge ab und erhielt durch Auskochen mit Wasser nach dem Erkalten des heissen Filtrates Phenylacetamid in schönen weissen Blättchen, und durch Extrahieren des Rückstandes mit Spiritus einen Körper, dessen Verbrennungszahlen einigermassen auf die Formel $C_{16}H_{16}N_2O$ stimmen, der analog dem durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Diphenyltetrazin erhaltenen $C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup H\ OH \diagdown \\ \diagdown N - N \diagup \end{matrix} C . C_6H_5$ durch Substituierung von 2 Stickstoffatomen in dem Dibenzyltetrazin durch die Elemente des Wassers entstanden gedacht werden kann; seine Zusammensetzung wäre demnach:

$$C_7H_7 . C \begin{matrix} \diagup H\ OH \diagdown \\ \diagdown N - N \diagup \end{matrix} C . C_7H_7 .$$

Der erhaltene Körper bildet bräunliche Nadeln,

die glatt bei 176° schmelzen, in Wasser unlöslich, aber in Spiritus löslich sind.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

I. 0,1174 g Substanz gaben bei 15° und 754 mm Druck 11,5 ccm Stickstoff.

II. 0,1736 g verbrannten zu 0,4708 g CO_2 und 0,1018 g H_2O.

	Theorie:		Versuche:	
			I.	II.
C_{16} =	192 =	76,19 %.	—	73,96 %.
H_{16} =	16 =	6,35 „	—	6,51 „
N_2 =	28 =	11,11 „	11,38 %.	—
O =	16 =	6,35 „	—	—
$C_{16}H_{16}N_2O$ =	252 =	100,00 %.		

Statt also, wie bei der Einwirkung von Hydrazin auf den Benzimidoäther ein Imidin zu erhalten, bekam ich hier das Diazin; es scheint sich also in der Benzylreihe noch Ammoniak abgespalten zu haben und Wasser dafür eingetreten zu sein.

Die Entstehung des Phenylacetamids ist leicht durch die lang andauernde Wirkung der stark alkalischen Flüssigkeit auf die Imidoverbindungen zu erklären. Abgesehen von der wahrscheinlichen Zersetzung des Dihydrotetrazins durch Alkalien in derselben Weise, wie sie oben durch Säuren nachgewiesen worden ist, lässt sich die Bildung des Phenylacetamids auch direkt aus dem Imidoäther erklären. Die letzten Reste des Phenylacetimidoäthers, welche keine Umsetzung mit dem Hydrazin erlitten

haben, werden durch das in der Reaktion reichlich sich bildende Ammoniak in Amidin und dieses bei der leichten Veränderlichkeit der Amidine im freien Zustande durch die überschüssige Kalilauge alsbald in das Amid übergeführt:

$$\text{I.}\quad C_7H_7.C\begin{matrix}=NH\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} + NH_3 =$$

$$C_7H_7.C\begin{matrix}=NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + C_2H_5OH.$$

$$\text{II.}\quad C_7H_7.C\begin{matrix}=NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + H_2O =$$

$$C_7H_7.C\begin{matrix}=O\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + NH_3.$$

Zur Identifizierung des Phenylacetamids genügte die Bestimmung des Schmelzpunktes (155°) und die Stickstoffbestimmung. Diese ergab statt 10,37 % der Theorie 10,98 %.

Es sei mir vergönnt, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Pinner, für seine jederzeit freundlichen und förderlichen Ratschläge bestens zu danken. Ausserdem bin ich meinen übrigen Lehrern noch zu Dank verpflichtet, wie dem Herrn Professor E. Fischer, dem Herrn Geheimrat Engler, den Herren Professoren Thierfelder und Kossel vom physiologischen Institut in Berlin, den verstorbenen Herren Professoren Kundt und du Bois-Reymond, endlich noch den Herren Professoren Garcke, Warburg und Magnus. Nicht nur durch den Besuch ihrer Collegs, auch durch vielfach persönliches Entgegenkommen ist mein Wissen gefördert worden.